

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

Таранюк Володимир Іванович



УДК 621.745.323; 66.021.2.065.5; 549.4

ОТРИМАННЯ КРИСТАЛІВ ГАЛОГЕНІДІВ ГАРНІСАЖНИМ МЕТОДОМ

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків - 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Науковий керівник

член-кореспондент НАН України,
доктор-фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Гектін Олександр Вульфович,
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,
заступник директора з наукової роботи

Офіційні опоненти:

член-кореспондент НАН України,
доктор технічних наук, професор
Івахненко Сергій Олексійович,
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля
НАН України,
завідувач відділу кінетики кристалізації
монокристалів надтвердих матеріалів та технологій
їх одержання і використання

доктор технічних наук,
старший науковий співробітник
Гугля Олексій Григорович,
Національний науковий центр «Харківський
фізико-технічний інститут» НАН України,
провідний науковий співробітник

Захист відбудеться « 9 » грудня 2015 року о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України за адресою: 61001, м. Харків, пр. Леніна, 60.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту монокристалів НАН України (м. Харків, пр. Леніна, 60).

Автореферат розісланий « 05 » листопада 2015.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат фізико-математичних наук

М.В. Добротворська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Незважаючи на існуюче різноманіття неорганічних сцинтиляторів, протягом останніх 30 років домінуючі позиції займають сцинтиляційні кристали на основі галогенідів, такі як NaI(Tl), CsI(Tl). Основною причиною такого тривалого лідерства цих матеріалів є їх гарні функціональні і технологічні якості в поєднанні з прийнятною вартістю. Сьогоднішній рівень промислового виробництва галоїдних кристалів дозволяє отримувати кристали з діаметром більше 600 мм для різних практичних застосувань сцинтиляторів. До них відносяться проекти фізики високих енергій, де загальна маса використовуваних кристалів досягає десятків тонн, медичні застосування (розміри ОФЕКТ детекторів досягають 600x500 мм), доглядові системи, пошук корисних копалин і багато інших. Крім традиційних галоїдних сцинтиляторів активно розвиваються роботи по отриманню нових - лужноземельних галогенідів. Тобто потреба в ефективних методах отримання кристалів залишається актуальною, незважаючи на довгу історію і прогрес в такого роду розробках.

На сьогоднішній день існують різні промислові технології отримання оптичних і сцинтиляційних галоїдних кристалів. Основні з них базуються на традиційних методах отримання кристалів: метод Бріджмена-Стокбаргера, Чохральського або Кіропулоса. Незважаючи на широке використання традиційних методів, для них залишаються невирішеними проблеми, спочатку властиві самим методам. Це, насамперед, висока капіталомісткість через потребу в платинових тиглях, складність обладнання і технологічного процесу. Як результат - висока вартість отримання кристалів. З цієї причини в світі безперервно ведуться пошуки альтернативних підходів до вирішення проблеми отримання якісних і відносно недорогих галоїдних кристалів. Однак жодна з відомих спроб не увінчалася успіхом і не була доведена до промислового виробництва з різних причин технологічного характеру.

Головні зусилля при пошуку нових рішень повинні бути спрямовані на розробку відносно простих і технологічно відтворюваних шляхів вирощування кристалів з одного боку і розробці технологій без застосування платини - з іншого. Таким чином, потреба в нових підходах до вирощування галоїдних кристалів важлива не тільки з практичної точки зору, але і з наукової, оскільки повинна базуватися на пошуку принципово нових рішень. Спочатку можна вважати, що з технічної точки зору нові рішення не повинні включати численні складні і рухомі механічні вузли, а з іншого - не включати рішення, засновані на наявності контакту розплаву з матеріалом тигля (платиною). Перший напрямок розроблявся і використовується в напівпровідниковій промисловості. З іншого боку, відомі методи безтигельного росту кристалів (одержання тугоплавких оксидів гарнісажним методом). Однак можливість комбінування переваг в одній технології та її навіть потенційне застосування для вирощування галоїдних кристалів раніше не вивчалися.

Таким чином, розробка технологічного підходу, який дозволяє ефективно і недорогогими методами вирощувати оптичні та сцинтиляційні кристали, що

відповідають сучасним вимогам функціональної досконалості, є **актуальним завданням**.

Зв'язок роботи з науковими темами, проектами, програмами.

Дослідження проводилися в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України згідно планів науково-дослідних робіт, тем і проектів:

- тема «Вирощування гарнісажним методом кристалів чистого і активованого кубічного PbF_2 для майбутнього калориметра ННСАЛ», шифр «Куб», № держреєстрації 0111U001889, 2010 р.;

- спільний проект фундаментальних досліджень «Дослідження можливості застосування сцинтиляційних кристалів LiF у пошуку часток темної матерії», договір № Ф40/171-2012, наказ Держкомінформнауки від 05.04.2012 №56, № держреєстрації 0112U004626, 2012-2013 рр.;

- господарській договір № О/2-11 «Аналіз розподілу значень оптичного поглинання уздовж кристалічної були, відпрацювання технології вирощування кристалів NaI(Tl) з підвищеною прозорістю», 2013-2015 рр.

Метою дисертаційної роботи є розробка технології одержання високоякісних кристалів галогенідів гарнісажним методом.

Для досягнення поставленої мети в дисертаційній роботі необхідно було вирішити наступні **завдання**:

1. Розробити обладнання та процедуру вирощування кристалів галогенідів гарнісажним методом.

2. Дослідити процеси тепло- і масообміну для оптимізації теплових умов росту кристалу.

3. Розробити спосіб контролю і керування швидкістю кристалізації при вирощуванні кристалів гарнісажним методом.

4. Дослідити структурну досконалисть одержуваних кристалів і функціональні параметри виробів з них.

5. Отримати гарнісажним методом оптичні та сцинтиляційні кристали йодидів і фторидів (NaI(Tl) , LiF , PbF_2) з характеристиками, що не поступаються класичним технологіям.

Об'єкт дослідження: процес вирощування кристалів галогенідів гарнісажним методом.

Предмет дослідження: процеси тепло- і масопереносу; параметри контролю і управління процесом вирощування кристала; структура та функціональні характеристики кристалів, вирощених гарнісажним методом.

Методи дослідження:

- Експериментальне дослідження температурних полів проводилося прямими температурними методами за допомогою термопар.

- Метод кінцевих елементів застосовувався для математичного моделювання процесів тепло- масообміну при вирощуванні кристала гарнісажним методом.

- Визначення функціональних характеристик кристалів здійснювалося оптичними, люмінесцентними, спектрометричними методами.

- Рентгенофазовий метод застосовувався для визначення фазової структури вихідної сировини та вирощених кристалів PbF_2 .

- Оптичний спектральний аналіз застосовувався для визначення концентрації кисневих домішок і концентрації активатора в кристалах NaI(Tl).
- Визначення концентрації домішок у вирощених кристалах здійснювалося методами хімічного аналізу.
- Для візуалізації структури кристала використовувався метод хімічного травлення дислокаційної структури.

Наукова новизна одержаних результатів.

При виконанні дисертаційної роботи вперше були отримані наступні результати:

1. Шляхом математичного моделювання та експериментальних досліджень визначено особливості тепло- і масообміну на всіх етапах процесу вирощування кристалів NaI гарнісажним методом. Встановлено, що 80% теплового випромінювання від нагрівача поглинається гарнісажним шаром, що є причиною формування в ньому високого температурного градієнту (203-210 К/см), що забезпечує його стійкість. У той же час в розплаві формується низький температурний градієнт, значення якого становить 0,3-1 К/см. Показано, що в розплаві виникає тепла гравітаційно-капілярна конвекція, швидкість якої сягає 1,8 мм/с, що достатньо для ефективного перемішування і гомогенізації розплаву.

2. Встановлено, що значення температури стінок тиглю та її відгук на зміну температури основного нагрівача є ефективними параметрами контролю процесу вирощування кристалу. Вони безпосередньо пов'язані з процесами, що протікають всередині об'єму тигля і станом вирощуваного матеріалу (вихідна порошкоподібна сировина, розплав або кристал) і дозволяють визначати основні етапи процесу (початок плавлення сировини, досягнення мінімальної товщини гарнісажного шару, вихід системи в рівноважний стан, закінчення кристалізації розплаву). Доведено, що для збереження мінімальної товщини гарнісажного шару (7 - 10 мм) температура стінок тиглю повинна бути на 130 К нижче температури плавлення кристалу, що вирощується.

3. Для вирощування кристалів галогенідів гарнісажним методом встановлено особливості швидкості руху межі розділу фаз для плоского фронту кристалізації. Встановлено, що для підтримки постійної швидкості руху межі розділу фаз швидкість зниження температури нагрівача повинна змінюватися обернено пропорційно товщині закристалізованого шару.

4. Для гарнісажного методу встановлено особливості вирощування кристала великої площі, які полягають у контролі швидкості кристалізації та управлінні теплообміном між бічною стінкою тиглю і кристалом з метою створення плоскої форми фронту кристалізації, результатом чого є рівномірний розподіл домішки по його площі, що приводить до підвищення однорідності матеріалу.

5. На основі отриманих закономірностей розроблено обладнання, що дозволило вперше виростити гарнісажним методом кристали NaI(Tl), LiF і PbF₂ розміром від Ø30x10 мм до 250x180x90 мм.

Практичне значення отриманих результатів.

Розроблено обладнання та низку технологічних прийомів, які дозволяють отримувати гарнісажним методом, без застосування платинових тиглів, кристали галогенідів, зокрема, лужно-галоїдні кристали NaI(Tl), які використовуються в детекторах іонізуючого випромінювання.

Розроблено, запатентовано і впроваджено у виробництво для вирощування кристалів NaI(Tl) великої площі:

- спосіб введення активатора в розплав, що дозволяє вирощувати однорідні кристали NaI(Tl) з мінімальною необхідною кількістю використовуваного активатора (ТІ).

- спосіб і пристрій для управління масовою швидкістю кристалізації і формою фронту кристалізації шляхом контролю швидкості кристалізації за допомогою електроконтактного датчика рівня розплаву, корекції температури нагрівача і управління теплообміном між бічною стінкою тигля і кристалом. У результаті чого підвищується рівномірність розподілу домішки по площі кристала, що приводить до поліпшення його функціональних характеристик.

Результати, отримані протягом виконання дисертаційної роботи, лягли в основу розробки обладнання і технології вирощування гарнісажним методом сцинтиляційних кристалів NaI(Tl) розміром до 470x470x200 мм. Ця технологія використовується в ІСМА НАНУ та ТОВ «Амкріс» при отриманні кристалів для детекторів іонізуючого випромінювання.

Особистий внесок здобувача.

Основні напрямки дослідження і постановка задачі були визначені спільно з науковим керівником членом-кореспондентом НАНУ, доктором фіз.-мат. наук Гектіним А.В.

Результати, які представлені і опубліковані у співавторстві, отримані при безпосередній участі автора на всіх етапах роботи.

Спосіб вирощування лужногалоїдних кристалів гарнісажним методом вперше запропонував к.т.н. Кисіль І.І. Розробка обладнання (напівпромислова та лабораторна ростові установки) і процедури вирощування кристалів описаних в [1, 5, 7-9, 11-14, 16] проводилася автором за участю к.т.н. Колесникова А.В., Сулаєва М.І., Ляхова В.В. Постановка і проведення експериментів з дослідження температурних полів, викладені в роботах [4, 10, 17, 19], проводилося особисто автором. Математичне моделювання процесів тепло- і масообміну [4] здійснював к.т.н. Колесніков А.В., аналіз отриманих результатів проводився безпосередньо автором. Вирощування кристалів проводилося особисто автором за допомогою Сулаєва М.І. і Ляхова В.В. Вимірювання оптичних та люмінесцентних характеристик кристалів LiF, PbF₂, описаних в роботах [2, 18, 21], проводилося к.ф.-м.н. Бояринцевой Я.А., аналіз отриманих результатів - д.ф.-м.н. Ширан Н.В. і автором. Розробка способу активування розплаву [7] і ідея застосування електроконтактного датчика рівня розплаву для створення автоматизованої системи управління масовою швидкістю кристалізації для гарнісажного методу [6, 8, 20] належить автору, а апаратна реалізація проводилась к.т.н. Колесніковим А.В., Сулаєвим М.І. і Ляховим В.В., з безпосередньою участю автора. Деформування зразків і аналіз

структури кристалів [3, 15] проводилося к.т.н. Шляхтуровим В.В. з безпосередньою участю автора.

Апробація результатів дисертації

Основні положення та висновки дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на міжнародних конференціях та семінарах: III-я міжнародная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов», Харків, Україна, 2009; міжнародная молодежная научно-техническая конференция «Люминесцентные процессы в конденсированных средах» LUMCOS, Харків, Україна, 2009; III-rd International Conference «Crystal Materials'2010» (ICSM'2010), Kharkov, Ukraine, 2010; 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG-16), Beijing, China, 2010; Міжнародная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» (ИСМАРТ-2010), Харків, Україна, 2010; II-й міжнародний практичний семінар «Оборудование и технологии роста кристаллов», Брянськ, Росія, 2011; 5th International Workshop on Crystal Growth Technology (IWCGT-5), Berlin, Germany, 2011; 4th European Conference on Crystal Growth (ECCG-4), Glasgow, Scotland, 2012; конференция стран СНГ по росту кристаллов (PK СНГ - 2012), Харків, Україна, 2012; 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17), Warsaw, Poland, 2013; International Conference «Advanced Scintillation Materials – 2013» (ASM-2013), Kharkiv, Ukraine, 2013.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 21 наукова робота, в тому числі 6 статей у спеціалізованих вітчизняних і зарубіжних періодичних виданнях, 2 патенти України, 2 статті за результатами наукових конференцій, 11 тез доповідей наукових конференцій.

Структура та обсяг роботи. Робота складається зі змісту, переліку умовних позначень, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації 142 сторінки, 61 рисунок, 7 таблиць, 198 найменувань використаних джерел.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мета і основні завдання дослідження, визначено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, особистий внесок автора, а також наведена інформація про публікації та апробацію роботи.

У першому розділі представлено огляд літературних даних, пов'язаних з особливостями вирощування кристалів NaI, LiF і PbF₂. Відзначено, що фізико-хімічні особливості кристалів галогенідів мають істотний вплив на процес і умови їх отримання.

Проведено аналіз традиційних методів вирощування (метод Бріджмена-Стокбаргера, метод Чохральського), що застосовуються для отримання кристалів галогенідів. Виявилось, що устаткування, що застосовується, є досить складним, потреба в платині для тиглів у міру зростання цін на платину зробило наявні технології «капіталомісткими». Тому з'явилися численні

дослідження і пошуки альтернативних рішень. Проте, в силу своїх недоліків, вони не набули практичного застосування.

Такий стан проблеми змусив заново провести аналіз і перегляд методів отримання кристалів галогенідів, спрямований на пошук принципово нових підходів, що не застосовувались раніше для вирощування даного типу кристалів. Одним з можливих рішень може бути вирощування великогабаритних полікристалічних злитків кремнію за аналогією з ростом полікремнію для сонячних батарей методом VGF (vertical gradient freeze) та отримання тугоплавких матеріалів гарнісажним методом. Однак вирощувані цими методами злитки мають полікристалічну структуру. Аналіз наукової літератури про вплив міжблочних границь на прикладі виготовлення детекторів для гамма-камер або детекторів, які працюють в екстремальних умовах, показав, що погіршення оптичних і сцинтиляційних властивостей у лужногалогідних кристалів з полікристалічною структурою в порівнянні з монокристалами практично відсутні.

Розглянуто використовувані в промисловому і лабораторному ростовому обладнанні методи контролю масової швидкості кристалізації, як основного параметра, який впливає на отримання якісного кристала.

Другий розділ присвячено опису розробленого спеціально для вирощування кристалів галогенідів устаткування і технологічної процедури, реалізованої з урахуванням особливостей гарнісажного методу.

У рамках роботи сконструйовано і виготовлено дві модифікації «гарнісажної» установки (лабораторна і напівпромислова ростові установки), які дозволяють вирощувати кристали розміром від $\text{Ø}30 \times 10$ мм до $250 \times 180 \times 90$ мм. На рис. 1 представлена схема ростової камери, що відображає основні особливості устаткування, яке застосовується в залежності від необхідних завдань.

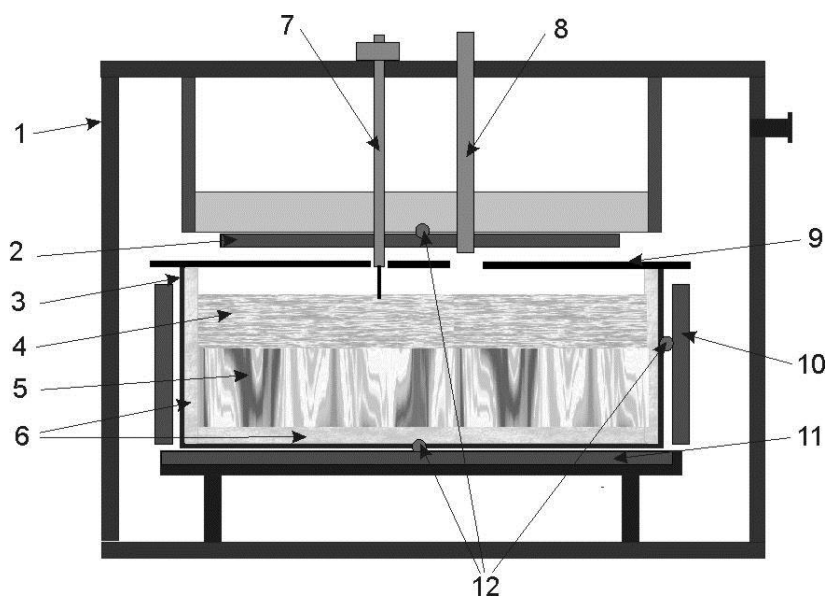


Рис. 1. Схема «гарнісажної» установки. 1 - корпус печі, 2 - верхній нагрівач, 3 - тигель, 4 - розплав, 5 - кристал, 6 - гарнісажний шар, 7 - щуп датчика рівня розплаву, 8 - завантажувальна труба, 9 - кришка тигля, 10 - бічний нагрівач, 11 - донний нагрівач, 12 - термопари.

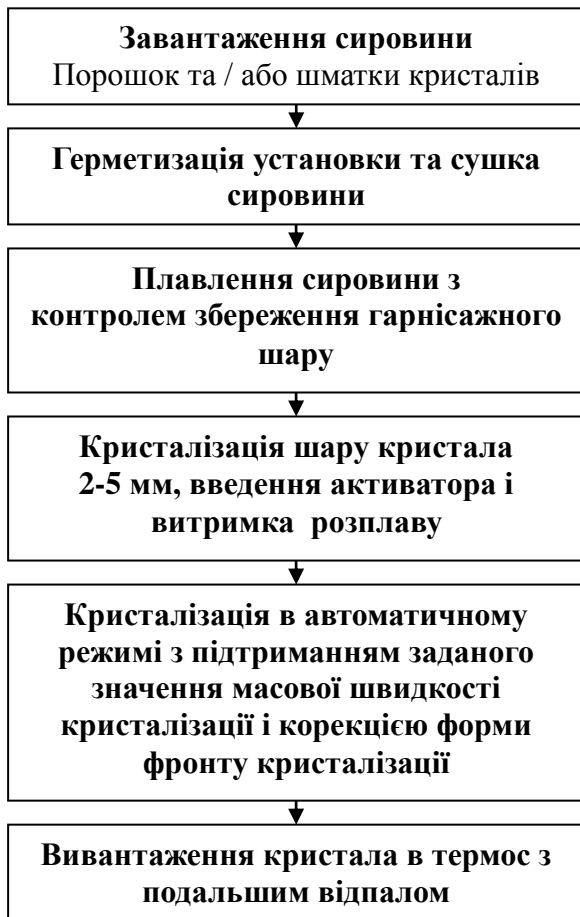


Рис. 2. Схема етапів процесу вирощування кристала гарнісажним методом.



Рис. 3. Кристал NaI(Tl) , покритий гарнісажним шаром після вилучення з тигля.

(рис. 3).

У третьому розділі представлено результати експериментальних досліджень та математичного моделювання процесу тепло- і масопереносу при вирощуванні кристалів галогенідів гарнісажним методом.

Базовою ідеєю в даному способі вирощування кристала є розташування основного нагрівача над тиглем із сировиною. Площа нагрівача повинна бути менше площі тигля. Завдяки цьому, в процесі плавлення сировини, можливе збереження уздовж стінок і дна тигля нерозплавленого шару сировини - гарнісажного шару, що запобігає контакту стінок тигля з розплавом. Це дозволяє використовувати недорогі матеріали тигля (наприклад, застосування алюмінієвого тигля для вирощування кристалів NaI(Tl)). Особливістю розглянутого методу є можливість вирощування кристалів великої площі.

Наведено опис системи контролю та управління процесом вирощування, заснованої на сучасному програмованому логічному контролері.

Для контролю швидкості кристалізації застосовується електроконтактний датчик положення рівня розплаву. Конструкція датчика і алгоритм обробки даних дозволяють визначати положення рівня розплаву з точністю до $3 \mu\text{m}$.

На прикладі вирощування гарнісажним методом кристалів NaI(Tl) описана технологічна схема (рис. 2), що відображає головні особливості процесу з урахуванням впроваджень, зроблених протягом виконання даної дисертації.

Показано, що результатом процесу є злиток, покритий гарнісажним шаром, який легко витягується з тигля без руйнування

Математичне моделювання здійснювалося методом кінцевих об'ємів в програмному продукті CGSim. Експериментальні дослідження проводилися за допомогою термопар, які вводились в об'єм тигля з сировиною. Для запобігання контакту з розплавом термопари поміщалися в кварцові трубки, які надалі «вросли» у кристал.

На рис.4 (а) показана експериментальна, а на рис.4 (б) кінцево-елементна моделі, які застосовувались для аналізу процесів тепло- і масопереносу при вирощуванні кристала NaI розміром 250x180x45мм.

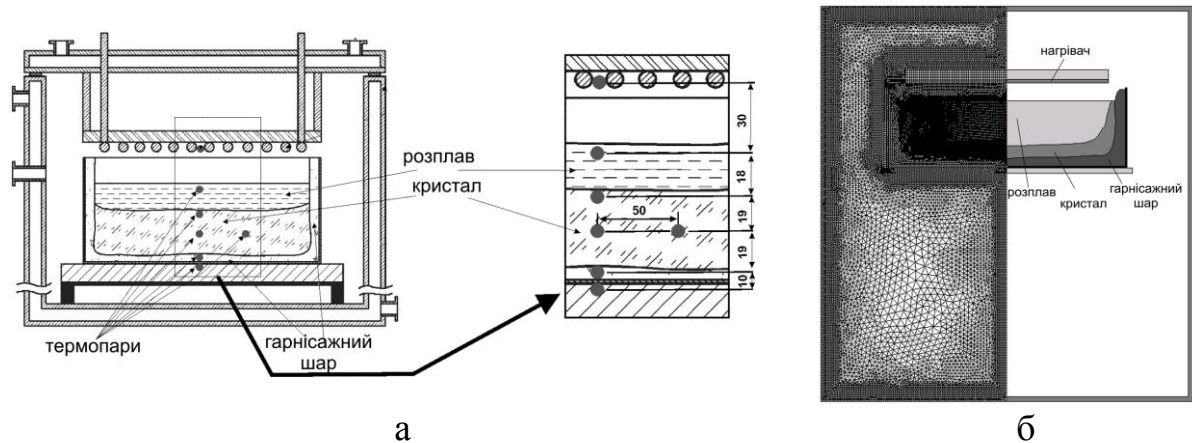


Рис. 4. Експериментальна (а) і математична (б) моделі, які застосовувалися для аналізу процесів тепло- і масопереносу.

У результаті експериментальних досліджень і математичного моделювання отримано температурні градієнти в розплаві, кристалі і гарнісажному шарі (табл. 1)

Таблиця 1.

Значення температурних градієнтів.

	Осьовий градієнт, К/см		Радіальний градієнт, К/см	
	Експеримент	Розрахунок	Експеримент	Розрахунок
Гарнісажний шар (при досягненні min товщини гарнісажного шару - 10мм)	203	210	-	2 - 6
Розплав	1	0,3-1	0,2	0,05
Кристал (у процесі кристалізації)	9	6,5	2,1 - 2,3	0,4

Встановлено, що особливістю теплообміну в розглянутій системі є поглинання гарнісажним шаром (80%) теплового потоку від нагрівача і подальше відведення тепла через стінки тигля до водоохолоджуваного корпусу

камери. Це є причиною великого температурного градієнта в гарнісажному шарі, що досягає 210 К/см і вказує на його високу стійкість.

Отримано, що найменшого значення осьовий температурний градієнт досягає в розплаві, де його значення становить 0,3 - 1 К/см. Це пояснюється низьким коефіцієнтом поглинання розплавом NaI інфрачервоного випромінювання від нагрівача і неможливістю його перегріву.

Показано, що шляхом використання різних інертних газів, що додаються в ростовий об'єм, можна ефективно керувати температурним градієнтом. При використанні аргону можна зменшувати градієнт в розплаві в 1,6 рази. Застосування гелію дозволяє збільшувати температурний градієнт в 2,5 рази.

За допомогою математичного моделювання встановлено, що за рахунок ефекту Марангоні в розплаві виникає теплова гравітаційно-капілярна конвекція, яку спрямовано від центру. Її максимальна швидкість становить 1,8 мм/с. Цього достатньо для ефективного перемішування і гомогенізації розплаву, що підтверджено експериментально.

В результаті досліджень показано, що температура тигля і її відгук на зміну температури основного нагрівача є ефективними параметрами контролю процесу вирощування. Це пояснюється тим, що температура тигля пов'язана зі станом і зміною матеріалу, що знаходиться всередині нього.

Простежуючи протягом процесу характер зміни різниці температур нагрівача і тигля ($\Delta T = T_{\text{нагр}} - T_{\text{дно тигля}}$), можна визначити основні етапи процесу (початок плавлення сировини (рис. 5 точка А), вихід системи в рівноважний стан, закінчення кристалізації розплаву (рис. 5 точка С)).

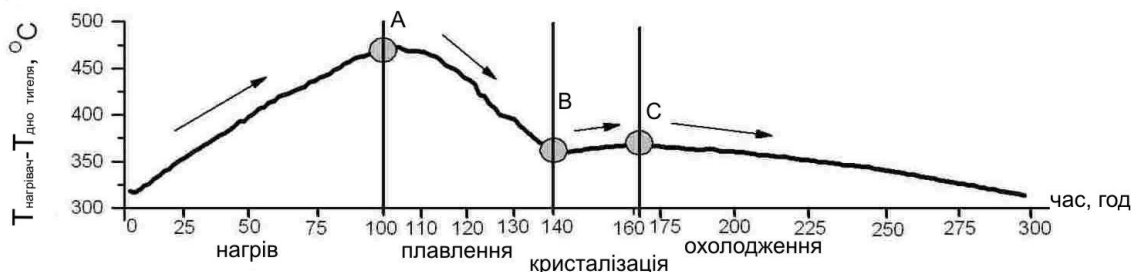


Рис. 5. Особливості зміни різниці температур нагрівача і дна тигля.

Встановлено, що для збереження мінімальної товщини гарнісажного шару (7 - 10 мм) температура стінок тигля повинна бути на 130 К нижче температури плавлення вирощуваного матеріалу.

У четвертому розділі показано принцип і спосіб контролю масової швидкості кристалізації при вирощуванні кристалів гарнісажним методом.

Представлений спосіб контролю масової швидкості кристалізації заснований на зміні об'єму розплаву при кристалізації через різницю густин матеріалу в рідкому і твердому стані. Цей зв'язок можна записати у вигляді виразу:

$$\Delta V_l = \frac{\Delta V_s}{k}, \quad (1)$$

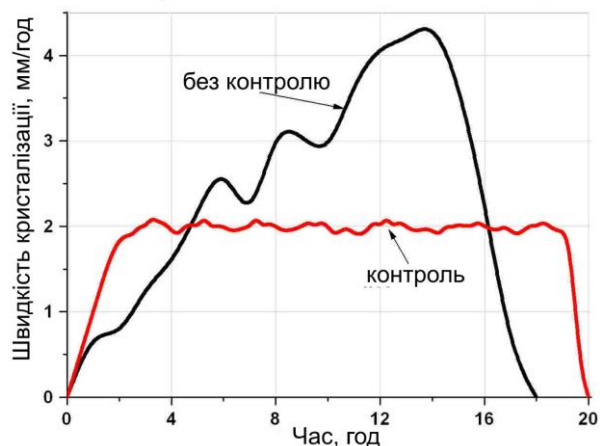


Рис. 6. Динаміка швидкості кристалізації з і без контролю.

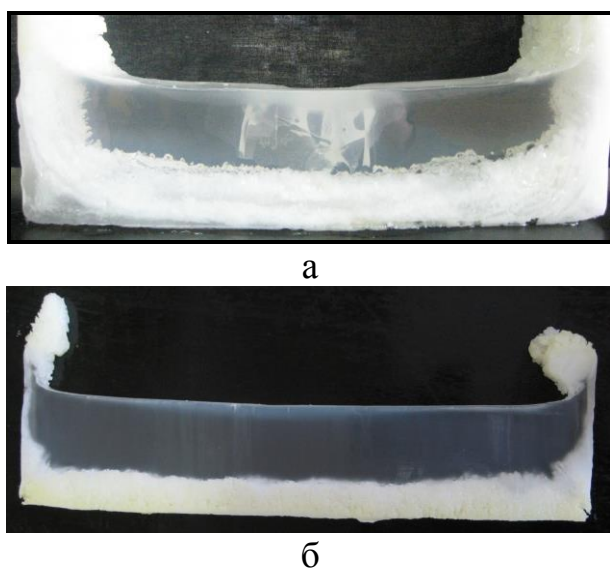


Рис. 7. Поперечний перетин кристала NaI розміром 250x180x45 мм, одержаного гарнісажним методом без (а) і з (б) застосування системи стабілізації швидкості кристалізації.

флуктуаціями. Це відповідає зростанню швидкості кристалізації (рис. 6), яке призводить до утворення в кристалі областей з підвищеним вмістом домішки або активуючої добавки, що істотно позначається на його якості (рис. 7, а). Для стабілізації масової швидкості кристалізації була розроблена автоматизована система управління із застосуванням електроконтактного датчика рівня розплаву. Принцип роботи системи полягає в стабілізації заданої швидкості зниження рівня розплаву шляхом корекції температури основного (верхнього) нагрівача. А у випадку довільної форми фронту кристалізації здійснюється додаткова корекція температури бічного активного теплового екрана з метою вирівнювання фронту до плоскої форми.

де k – коефіцієнт, що залежить від щільності матеріалу в рідкій (ρ_l) і твердій (ρ_s) фазах:

$$k = \frac{\rho_l}{(\rho_s - \rho_l)} \quad (2)$$

Для випадку плоского фронту кристалізації вираз (1) можна спростити до

$$\Delta h_t = \frac{\Delta h_s}{k}, \quad (3)$$

де Δh_s - товщина закристалізованого шару.

Таким чином, знаючи величину зміни рівня розплаву і щільність матеріалу в рідкому і твердому стані, можна легко встановити товщину закристалізованого шару і швидкість кристалізації.

Для визначення положення рівня розплаву в процесі кристалізації в роботі був застосований електроконтактний датчик рівня. Всі експерименти проводилися на кристалах NaI розміром 250x180x45 мм. Було встановлено, що при монотонному зниженні температури нагрівача спостерігається безперервне зростання швидкості зменшення рівня розплаву протягом всього процесу, який супроводжується її значними

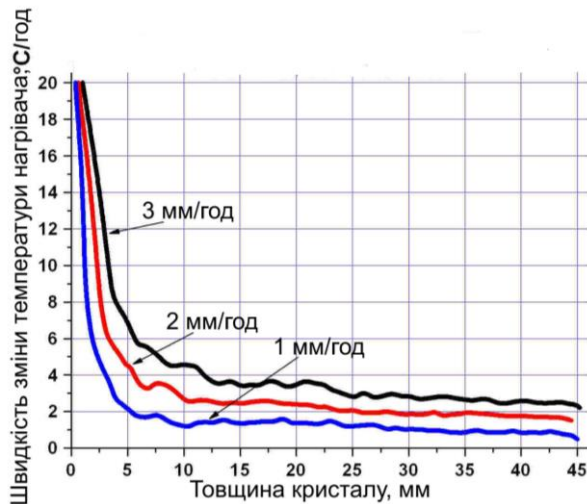


Рис. 8. Характер зміни швидкості зниження температури нагрівача для забезпечення постійної швидкості кристалізації.

Застосування системи управління дозволило встановити, що для підтримки протягом всього процесу постійного значення швидкості кристалізації швидкість зниження температури основного нагрівача повинна змінюватися обернено пропорційно товщині закристалізованого шару (рис. 8).

Застосування системи управління, заснованої на електроконтактному датчику рівня, дозволило стабілізувати швидкість кристалізації на заданому рівні з точністю до $\pm 2\%$ (рис. 6). Це дало можливість мінімізувати вплив зовнішніх і внутрішніх факторів системи, які викликають флуктуації, і

вирощувати кристали високої якості (рис. 7 б).

У п'ятому розділі представлено результати дослідження структурної досконалості вирощених гарнісажним методом кристалів. Показана можливість отримання однорідних полікристалів, що є критичним для активованих кристалів. Отримано і досліджено галоїдні кристали з іншими типами решітки (не тільки типу NaI) і потенційними застосуваннями поза сцинтиляційної фізики.

Показано, що вирощені гарнісажним методом злитки мають блокову структуру з розміром блоків від 3 мм до 40 мм. Формування блоків відбувається на початку кристалізації на поверхні гарнісажного шару і їх розміри зберігаються від початку до кінця кристалізації. Форма фронту кристалізації впливає на структуру злитка і напрямок росту блоків. Найбільш прийнятною формою фронту кристалізації є плоска форма, що забезпечує найкращу однорідність розподілу домішки за об'ємом злитка і напрямок росту блоків по осі [001].

Шляхом деформування кристалів до ступеня деформації $\varepsilon=0,5$ моделювалася зміна разорієнтації сусідніх блоків злитка (від $18,5^\circ$ до 34° щодо горизонталі) при підвищеній температурі 500°C . Було показано, що зразки зберігають цілісність, а їх оптичні та сцинтиляційні характеристики не змінюються. Це вказує на функціональну придатність полікристалів, вирощених гарнісажним методом, для сцинтиляційних застосувань.

Дослідження розподілу концентрації активатора (іони Tl^+) уздовж висоти і поперечного перерізу кристалічної булі/злитка показали можливість регулювання цими параметрами за рахунок балансування накопичення активатора в міру відтиснення домішки з її випаровуванням з поверхні розплаву. У результаті отримано злитки з однорідним розподілом концентрації в межах $0,056 \text{ мас}\% - 0,057 \text{ мас}\%$.

Для визначення функціональних характеристик кристалів NaI(Tl) (енергетичне розділення - R, світловий вихід - C) з різних його частин вирізалися зразки $\varnothing 25 \times 25$ мм і виготовлялися детектори. Отримано, що $R = 6,1 - 6,3\%$, $C = 42000 - 43000$ фот/MeV для 662 keV ^{137}Cs . Це підтверджує той факт, що функціональні характеристики зразків кристалів, вирощених гарнісажним методом, відповідають стандартним значенням для промислових кристалів NaI(Tl), отриманих методом Чохральського.

Для узагальнення результатів розробки в цілому, розумінні спільності запропонованих рішень, розширення висновків на інші матеріали були проведені експерименти з іншими типами кристалів. Були обрані широкозонні діелектрики - фториди, такі як LiF і PbF_2 . Для цього використовувалася лабораторна гарнісажна установка. Розмір одержуваних злитків $\varnothing 30 \times 10$ мм (рис. 9, а).

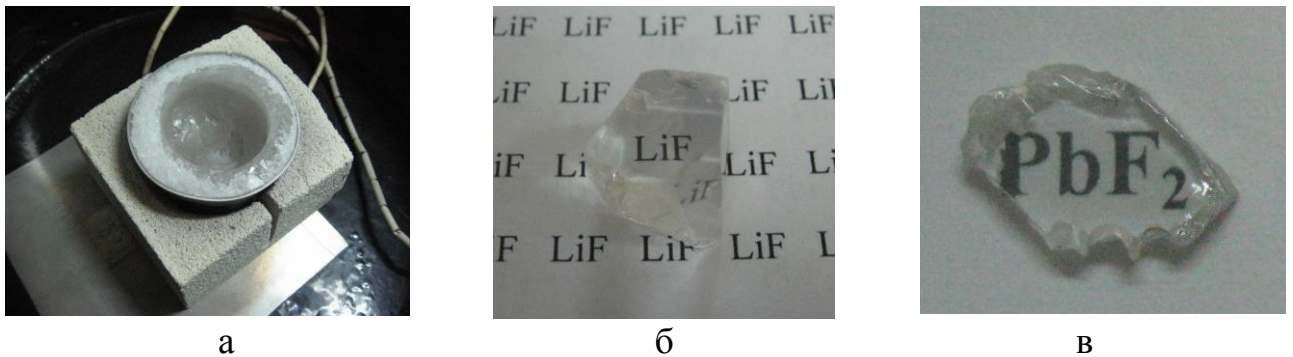


Рис. 9. Форма вирощеного в лабораторній гарнісажній установці кристала LiF розміром $\varnothing 30 \times 10$ мм (а), зразка LiF $10 \times 10 \times 10$ мм (б) і зразка PbF_2 $7 \times 7 \times 1$ мм (в).

Вирощування кристалів LiF проводилися у вакуумі з мінімізацією ростового об'єму (тигель з кришкою). Для дослідження оптичних характеристик з кристалів вирізалися зразки $10 \times 10 \times 10$ мм (рис. 9, б). Отримані результати порівнювалися із зразками кристалів чистого і легovanого оксидами Nb_2O_5 , WO_3 і TiO_2 LiF, вирощених методом Кіропулоса у вакуумі. Отримано, що в «гарнісажних» зразках LiF при збудженні в області $200 - 240$ нм спостерігається слабка люмінесценція в області $390 - 440$ нм. Отримані дані свідчать про те, що випромінювальні переходи в зразках пов'язані з наявністю іонів кисню, а специфічні особливості спектрів світіння обумовлені розташованими по сусідству полівалентними металами.

В інфрачервоному спектрі «гарнісажного» кристала спостерігається пік при 3730 cm^{-1} . Відтискування домішки у продовж росту кристалу призводить до підвищення її концентрації і зростання інтенсивності зазначеного піку. Аналогічний пік виявлений в спектрах кристалів LiF, активованих Nb_2O_5 , WO_3 і TiO_2 . Це дозволяє зв'язати спостережуваний пік з локалізацією OH^- поблизу домішкового катіона з утворенням такого комплексу, в якому домішками можуть бути іони W, Mg, Ti, Ni.

Другим прикладом узагальнення методики гарнісажного росту кристалів галогенідів з'явилися кристали PbF_2 . Було проведено три модифікації

вирощування, в результаті чого були отримані прозорі кристали (рис. 9, в). Рентгенофазовий аналіз показав, що основна фаза всіх зразків відповідає кубічній решітці (фаза β -PbF₂). При цьому варіації прозорості кристалів пов'язані з наявністю в них кисневмісних домішок типу PbO, Pb₂O₃.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ Й ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі, в результаті рішення комплексу завдань, пов'язаних з розробкою ростового устаткування, дослідженням процесів тепло- і масообміну, визначенням основних контрольних параметрів і способів управління ними, дослідженням структурної досконалості і функціональних характеристик одержаних кристалів, була розроблена технологія отримання кристалів галогенідів гарнісажним методом. При цьому отримано такі наукові та практичні результати:

1. Розроблено спосіб та обладнання, що дозволили вперше виростити гарнісажним методом кристали галогенідів. Спосіб вирощування кристалів продемонстрований на прикладі отримання сцинтиляційних і оптичних кристалів NaI(Tl), LiF, PbF₂.

2. З урахуванням специфіки отримання кристалів галогенідів спроектовано і створено два типу обладнання - лабораторна і напівпромислова гарнісажні ростові установки. Особливість конструкції ростового устаткування дає можливість:

- вирощувати кристали без прямого контакту розплаву і кристала зі стінками тигля, що дозволяє виключити їх забруднення та використання дорогоцінних металів (платини) при виготовленні тигля;

- мінімізувати ростовий об'єм і ефективно варіювати параметрами ростової атмосфери.

- вирощувати кристали розміром від Ø30x10 мм до 250x180x90 мм.

3. Використовуючи чисельне моделювання та експериментальні дослідження визначено особливості тепло- і масообміну на всіх етапах процесу вирощування кристалів NaI гарнісажним методом:

- отримано, що 80% теплового випромінювання від нагрівача поглинається гарнісажним шаром, що є причиною формування в ньому високого температурного градієнта (203-210 К/см), що забезпечує його стійкість;

- низький температурний градієнт в розплаві (0,3-1 К/см) вказує на неможливість його перегріву;

- встановлено, що в розплаві присутні конвективні потоки, швидкість яких достатня для ефективного перемішування і гомогенізації розплаву.

4. Встановлено, що значення температури стінок тигля та її відгук на зміну температури керуючого нагрівача є ефективними параметрами контролю процесу вирощування. Вони пов'язані з процесами, що протікають всередині об'єму тигля, і станом вирощуваного матеріалу (вихідна порошкоподібна сировина, розплав або кристал) і дозволяють визначати основні етапи процесу (початок плавлення сировини, досягнення мінімальної товщини гарнісажного шару, вихід системи в рівноважний стан, закінчення кристалізації розплаву).

5. Запропоновано спосіб контролю швидкості кристалізації шляхом вимірювання положення і визначення динаміки зміни рівня розплаву за допомогою рухомого електроконтактного датчика рівня. Встановлено особливості швидкості руху межі розділу фаз для плоского фронту кристалізації, що дозволило оптимізувати параметри системи управління процесом вирощування кристала, зафіксувати швидкість кристалізації з точністю $\pm 2\%$ від заданого значення, підвищити стабільність процесу і, тим самим, однорідність вирощуваних кристалів.

6. Розроблено, запатентовано і впроваджено у виробництво для вирощування кристалів NaI(Tl) великої площі:

- спосіб введення активатора в розплав, що полягає в кристалізації тонкого шару кристала товщиною 2-5 мм уздовж гарнісажного шару, введення активатора та витримкою розплаву для гомогенізації перед початком кристалізації;

- спосіб і пристрій для управління масовою швидкістю кристалізації і формою фронту кристалізації шляхом контролю швидкості кристалізації за допомогою електроконтактного датчика рівня розплаву, корекції температури нагрівача і управління теплообміном між бічною стінкою тигля і кристалом для створення плоского фронту кристалізації, результатом чого стало підвищення рівномірності розподілу домішки по площі кристала, що приводить до поліпшення його однорідності.

7. Визначено, що вирощені гарнісажним методом кристали мають блокову структуру (з розміром блоку від $\varnothing 3$ мм до $\varnothing 40$ мм), яка залежить від організації температурного поля. Наявність разорієнтованих блоків в кристалах NaI, вирощених даним методом, не призводить до розтріскування злитка і зміни оптичної прозорості, а пластичне деформування не призводить до погіршення функціональних характеристик кристала.

8. Показано, що вирощені гарнісажним методом сцинтиляційні і оптичні кристали NaI(Tl), LiF, PbF₂ мають характеристики на одному рівні з кристалами, отриманими класичними методами (Бріджмена-Стокбаргера, Чохральського з підживленням розплаву).

9. Розроблене обладнання і низка технологічних прийомів лягли в основу розробки промислової технології вирощування гарнісажним методом лужногалоїдних сцинтиляційних кристалів NaI(Tl) розміром до 470x470x200 мм. Ця технологія використовується в ІСМА НАНУ та в ТОВ «Амкріс» при отриманні кристалів для виготовлення детекторів іонізуючого випромінювання.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО В РОБОТАХ

1. Kisil I.I. Growing of NaI:Tl crystal plates in garnissage / I.I.Kisil, V.I.Taranyuk, S.V.Yaroslavkin // Functional materials.–2008.–V.15, № 4.–P. 600–604.

2. Modification of oxygen content in LiF crystals grown by skull method / V. Taranyuk, A. Gektin, N. Shiran, V. Shlyakhturov, S. Gridin, I. Boiaryntseva, D. Sofronov // Journal of Crystal Growth.–2013.–№ 380.–P. 205–208.

3. Scintillation characteristics of deformed large-sized NaI crystals / V.V.Shlyakhturov, A.V.Gektin, A.Yu.Boyarintsev, V.I.Taranyuk // *Functional materials.*–2013.–V.20, № 4.–P. 434–437.

4. The heat transfer model for VGF technique with skull layer for halide crystal growth / V.I.Taranyuk, A.V.Gektin, A.V.Kolesnikov, V.V.Kalaev // *Functional materials.*–2014.–V.21, № 1.–P. 86–91.

5. Таранюк В.И. Установка для выращивания кристаллов методом направленной кристаллизации в гарнисаже / В.И. Таранюк, А. В. Гектин, А. В. Колесников // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.*–2014.–V. 67, № 1/5.–P. 4–7.

6. Taranyuk V.I. Crystallization rate control for alkali halide crystal growth by VGF technique with skull layer / V.I. Taranyuk, A.V. Gektin, A.V. Kolesnikov // *Crystal Research and Technology.*–2014.–V.49, № 10.–P. 789–793.

7. Патент на винахід 108798 Україна, МПК (2015.01). Спосіб одержання кристалів, зокрема кристалічних пластин великої площі / В.І. Таранюк, А.В. Колесніков, А.В. Гектін; заявник та патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України.– № а201313349; заявл. 18.11.13; опубл. 10.06.15, Бюл. №11.

8. Патент на винахід 109196 Україна, МПК (2015.01). Спосіб отримання полікристалічних пластин великої площі та пристрій для його реалізації / А.В. Колесніков, В.І. Таранюк, А.В. Гектін, М.І. Сулаєв, В.В. Ляхов; заявник та патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України.– № а201313348; заявл. 18.11.13; опубл. 27.07.15, Бюл. №14.

9. NaI(Tl) and CsI(Tl) scintillation crystal growth by skull method / V. Taranyuk, A. Gektin, I. Kisil, A. Kolesnikov // *Journal of Crystal Growth.*–2011.–№ 318.–P. 820 – 822.

10. Heat distribution during melting and solidification of NaI(Tl) using skull technique / V. Taranyuk, A. Gektin, I. Kisil, A. Kolesnikov // *Journal of Crystal Growth.*–2012.–№ 360.–P. 95 – 98.

11. Таранюк В.И. Метод получения кристаллических слитков NaI(Tl) в гарнисажной оболочке / В.И. Таранюк, И.И. Кисиль // Тезисы докладов, III-я международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов», 13-16 сентября 2009г.–X.–2009.–С.39.

12. Таранюк В.И. Кристаллизация щелочногалоидных расплавов на основе йодидов натрия и цезия в гарнисажной оболочке / В.И. Таранюк, И.И. Кисиль // Тезисы докладов, Международная молодежная научно-техническая конференция «Люминесцентные процессы в конденсированных средах» LUMCOS, 17-20 ноября 2009г.–X.–2009.–С.3.

13. Taranyuk V. Alkali-halide crystals growth by skull method / V. Taranyuk // Abstracts book of III-rd International Conference «Crystal Materials'2010» ICCM'2010, Kharkiv, Ukraine, May 31-June 3, 2010, P.116a.

14. Taranyuk V. NaI(Tl) and CsI(Tl) scintillation crystal growth by skull method / V. Taranyuk, A. Gektin, I. Kisil // Abstracts book of 16th international conference on crystal growth (ICCG-16), Beijing, China, 8-13 August 2010, P.74.

15. Спектрометрические характеристики кристаллов NaI(Tl), CsI(Tl) полученных гарнисажным методом / А.В. Гектин, А.В. Колесников, В.И. Таранюк, В.В. Шляхтуров // Тезисы докладов, Международная конференция Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии (ИСМАРТ-2010), 14-19 ноября 2010г.–Х.–2010.–С.92.

16. Промышленное оборудование для выращивания ЩГК – хорошо известное и новое / В.И. Таранюк, А.В. Гектин, В.В. Шляхтуров, И.И. Кисиль, А.И. Колесников // Тезисы докладов, II-й международный практический семинар «Оборудование и технологии роста кристаллов», Брянск, Россия, 25-26 мая 2011, С.17;

17. Heat distribution for Skull technique growth and optimization of the process for halide crystal growth / V. Taranyuk, A. Gektin, A. Kolesnikov, I. Kisil // Abstracts book of 5th International Workshop on Crystal Growth Technology (IWCGT-5), Berlin, Germany, 26-30 June 2011, P.98–99.

18. Taranyuk V. Fluoride growth by skull method / V. Taranyuk, A. Gektin, S. Gridin // Abstracts book of 4th European Conference on Crystal Growth (ECCG-4), Glasgow, Scotland, 17-20 June 2012, P.23.

19. Экспериментальное определение влияния газовой атмосферы на температурные градиенты при выращивании кристаллов NaI(Tl) гарнисажным методом / В.И. Таранюк, А.В. Гектин, А.В. Колесников, В.В. Ляхов // Тезисы докладов, Конференция стран СНГ по росту кристаллов (РК СНГ - 2012), 1-5 октября 2012 г.–Х.–2012.–С.167.

20. Crystallization rate control and growth parameters management for alkali halide crystal growth by VGF technique with the skull layer / V. Taranyuk, A. Gektin, A. Kolesnikov, V. Liahov // Abstracts book of 17th international conference on crystal growth and epitaxy (ICCGE-17), Warsaw, Poland, 11-16 August 2013, P.89.

21. Fast IR emission of color centers in LiF under high-energy excitation / V. Taranyuk, N. Shiran, A. Belsky, I. Boiaryntseva, A. Gektin, S. Gridin, D. Sofronov // Abstracts book of international conference «Advanced Scintillation Materials – 2013» (ASM-2013), Kharkiv, Ukraine, 23-27 September 2013, P.69.

АНОТАЦІЯ

Таранюк В.І. Отримання кристалів галогенідів гарнісажним методом. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.– Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2015.

Дисертація присвячена розробці технології отримання кристалів галогенідів гарнісажним методом.

У ході виконання роботи створено два типу обладнання - лабораторна і напівпромислова гарнісажні установки, які дозволили вирощувати кристали розміром від Ø30x10 мм до 250x180x90 мм без застосування платини.

За допомогою чисельного моделювання та експериментальних досліджень визначено особливості тепло- і масообміну на всіх етапах процесу вирощування кристалів NaI гарнісажним методом. Встановлені температурні градієнти і контрольні параметри процесу вирощування.

Запропоновано спосіб контролю швидкості кристалізації за допомогою рухомого електроконтактного датчика рівня розплаву. Встановлено особливості зміни швидкості кристалізації.

На прикладі отримання кристалів NaI(Tl), LiF, PbF₂ показано, що кристали мають блокову структуру, а їх функціональні характеристики знаходяться на одному рівні з кристалами, вирощеними класичними методами.

Ключові слова: кристали галогенідів, гарнісажний метод, температурний градієнт, електроконтактний датчик рівня розплаву, швидкість кристалізації, фронт кристалізації, блокова структура.

АННОТАЦІЯ

Таранок В.И. Получение кристаллов галогенидов гарнисажным методом.
– Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01. – материаловедение. – Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2015.

Диссертация посвящена разработке технологии получения кристаллов галогенидов гарнисажным методом.

В ходе выполнения работы, с учетом специфики получения кристаллов галогенидов, спроектировано и создано два типа оборудования – лабораторная и полупромышленная гарнисажные ростовые установки, позволившие выращивать кристаллы размером от Ø30x10 мм до 250x180x90 мм. Особенности ростового оборудования дали возможность исключить использование драгметаллов (платины) при изготовлении тигля, а также минимизировать ростовой объем и эффективно варьировать параметрами ростовой атмосферы.

При помощи численного моделирования и экспериментальных исследований определены особенности тепло- и массообмена на всех этапах процесса выращивания кристаллов NaI гарнисажным методом. Установлено, что особенностью теплообмена в рассмотренной системе является поглощение гарнисажным слоем 80 % теплового потока от нагревателя и дальнейшее отведение тепла через стенки тигля к водоохлаждаемому корпусу камеры. Это является причиной большого температурного градиента в гарнисажном слое, достигающего 210 К/см. В то же время, в расплаве формируется низкий температурный градиент (0,3 - 1 К/см), значение которого указывает на невозможность перегрева расплава и позволяет отнести данный метод к классу низкоградиентных. Показано, что в расплаве присутствуют конвективные потоки, скорость которых достаточна для его эффективного перемешивания и гомогенизации.

Установлено, что значение температуры стенок тигля, ее отклик на изменение температуры управляющего нагревателя являются эффективными параметрами контроля процесса выращивания. Это объясняется тем, что температура тигля связана с состоянием и изменением материала, находящегося внутри него. По характеру изменения этих параметров можно определять основные этапы процесса (начало плавления сырья, достижение минимальной толщины гарнисажного слоя, выход системы в равновесное состояние, окончание кристаллизации расплава).

Получено, что для сохранения минимальной толщины гарнисажного слоя (7 – 10 мм) температура стенок тигля должна быть на 130 К ниже температуры плавления выращиваемого материала.

Для выращивания кристаллов гарнисажным методом предложен способ контроля массовой скорости кристаллизации при помощи подвижного электроконтактного датчика уровня. Установлено, что для случая плоского фронта кристаллизации для поддержания постоянной скорости движения границы раздела фаз скорость снижения температуры нагревателя должна изменяться обратно пропорционально толщине закристаллизовавшегося слоя. Применение системы управления, основанной на электроконтактном датчике уровня, позволило зафиксировать скорость кристаллизации с точностью $\pm 2\%$ от заданного значения, повысить стабильность процесса и, тем самым, однородность выращиваемых кристаллов.

В течение выполнения работы были разработаны и запатентованы способ введения активатора в расплав, а так же способ и устройство для управления массовой скоростью кристаллизации и формой фронта кристаллизации.

Показано, что выращиваемые гарнисажным методом кристаллы имеют блочную структуру (с размером блока от $\text{Ø}3$ мм до $\text{Ø}40$ мм), зависящую от организации температурного поля. Наличие разориентированных блоков в кристаллах NaI, выращенных данным методом, не приводит к растрескиванию слитка и изменению оптической прозрачности. Функциональные характеристики сцинтилляционных и оптических кристаллов NaI(Tl), LiF, PbF₂, выращенных данным методом, находятся на одном уровне с кристаллами, полученными классическими методами (Бриджмена-Стокбаргера, Чохральского с подпиткой расплава).

Разработанное в течение выполнения диссертационной работы оборудование и цепочка технологических приемов легли в основу разработки промышленной технологии выращивания гарнисажным методом щелочно-галогенидных сцинтилляционных кристаллов NaI(Tl) размером до 470x470x200 мм.

Ключевые слова: кристаллы галогенидов, гарнисажный метод, температурный градиент, электроконтактный датчик уровня расплава, скорость кристаллизации, фронт кристаллизации, блочная структура.

SUMMARY

Taranyuk V.I. Halide crystals growth by skull method. – Manuscript.

The thesis for candidate degree of technical science on specialty 05.02.01 – Material Science. – Institute for Single Crystals, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2015.

The thesis is devoted to the development of halide crystal growth technology by skull method.

Two types of equipment were created - laboratory and pilot skull growth furnace, which allow to grow crystals ranging in size from $\text{Ø}30 \times 10$ mm $250 \times 180 \times 90$ mm without using platinum.

With the help of numerical simulation and experimental studies, the heat and mass transfer features for all stages of NaI crystal growth process by skull method were determined. It was obtained the temperature gradients and the main control parameters of the process.

It was proposed a method for controlling the crystallization rate by the movable electrocontact melt level gauge. This allows to determine the features of crystallization rate.

On the example of NaI(Tl), LiF and PbF_2 crystals growth by skull method it was shown that the crystals have a block structure and their functional properties lie at the same level as crystals growth by the classical methods.

Key words: halide crystals, skull method, temperature gradient, electrocontact melt level gauge, crystallization rate, block structure.